

DIRECT METHANOL FUEL CELL HAVING SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTE AND ITS MANUFACTURE

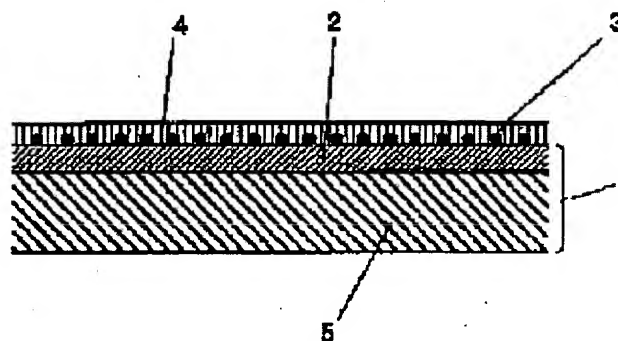
Patent number: JP11016588
Publication date: 1999-01-22
Inventor: SAITO SATORU
Applicant: JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD
Classification:
- **International:** H01M8/02; H01M4/92
- **European:**
Application number: JP19970184317 19970625
Priority number(s): JP19970184317 19970625

Report a data error here

Abstract of JP11016588

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the thickness of a catalyst layer and reduce the waste catalyst by providing a negative electrode catalyst layer consisting of two layers of a platinum layer mounted extending from the surface of a solid polymer electrolyte film to the inner part thereof, and a layer including platinum and ruthenium mounted extending from the surface of the solid high polymer electrolyte layer to the outer part thereof.

SOLUTION: Platinum is mounted on a Nafion film 1 by electroless plating. The platinum particle is precipitated from the surface of the Nafion film 1 toward the inner part, and the first layer 2 of a negative catalyst layer is mounted extending from the surface of the Nafion film 1 to the inner part. An aqueous solution of RuCl_3 or $\text{Na}_4\text{Ru}(\text{SO}_3)_3$ is reduced with N_2H_4 or NaBH_4 to precipitate ruthenium on the first layer 2. The ruthenium 3 is developed with the platinum particle as nucleus from the surface of the Nafion film 1 to the outer part. H_2PtCl_6 in an aqueous solution is reduced with NaBH_4 , and platinum is further precipitated on the ruthenium followed by drying to form a second layer including platinum, ruthenium and the Nafion film 1.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-16588

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

E

4/92

4/92

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-184317

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月25日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 斉藤 哲

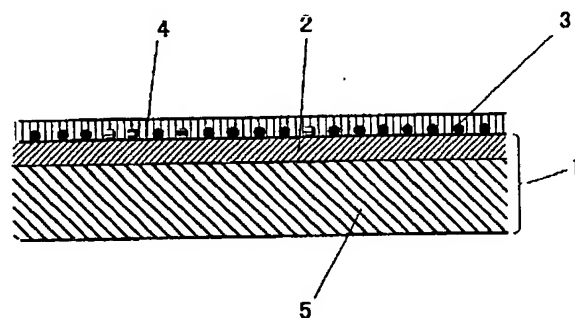
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の負極触媒層のとりつけ方法は、触媒混合溶液の作製・吹き付けや塗布・乾燥・ホットプレスなど、工程がきわめて複雑であり、また、作製した触媒層が厚くなり、反応点は電解質-触媒層の界面あるいはその近傍であるために、全触媒量のうち反応に関与する触媒量は少ない、すなわち触媒利用率が低い、という欠点があつた。そこで、作製方法がより簡単で、触媒の利用率の高い負極触媒層が求められていた。

【解決手段】 負極触媒層が二層からなり、第一層は固体高分子電解質膜の表面から内部にとりつけた白金層であり、第二層は固体高分子電解質膜の表面から外部にとりつけた白金とルテニウムと固体高分子電解質を含む層であり、第一層と第二層は固体高分子電解質表面で接触している、固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極触媒層が二層からなり、第一層は固体高分子電解質膜の表面から内部にとりつけた白金層であり、第二層は固体高分子電解質膜の表面から外部にとりつけた白金とルテニウムと固体高分子電解質を含む層であり、該第一層と該第二層は固体高分子電解質表面で接触していることを特徴とする、固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池。

【請求項2】 請求項1記載の固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池において、負極触媒層に含まれる白金およびルテニウムを無電解メッキでとりつけることを特徴とする、固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池の製造方法。

【請求項3】 負極触媒層の第二層に含まれる白金とルテニウムが、交互に積層した構造であることを特徴とする、請求項1記載の固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタノールを負極に供給し、負極で直接電気化学反応させて電力を得る、直接型メタノール燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、イオン導電体である電解質の両側に2つの電極を備え、一方の電極に酸素や空気などの酸化ガス（酸化剤）を供給し、他方の電極に水素や炭化水素などの燃料（還元剤）を供給し、電気化学反応を起こさせて電気を発生させる電池である。

【0003】燃料電池にはいくつもの種類があるが、直接型メタノール燃料電池（DMFCと略す）は、燃料であるメタノールを直接負極に供給するもので、多くの燃料電池が燃料としては水素、あるいは炭化水素を改質した水素を使用しているのと比較して、装置が簡単だけでなく、燃料そのものの輸送や貯蔵も容易であり、しかも100℃以下の温度で作動できる可能性があるために、小型・可搬用に最も適していると考えられており、将来の自動車用動力源として有力視されている。

【0004】直接型メタノール燃料電池の電解質としては、初期のアルカリ型から酸型へと変化し、最近では多くの場合固体高分子電解質が使用されている。固体高分子電解質を使用することにより、作動温度を液体電解質の場合よりも高くすることができ、また、電解質層を1mm以下の薄い層とすることができ、直接型メタノール燃料電池の性能は初期のものよりかなり改善された。

【0005】固体高分子電解質を使用した直接型メタノール燃料電池（PEM-DMFC）は、Du Pont社製のナフィオンのようなプロトン導電性固体高分子電解質の両側を、触媒を取り付けた2つの多孔性電極で挟んだ構造を持ち、負極にメタノールを直接供給し、正

極に酸素または空気を供給するものである。負極では、メタノールと水が反応して二酸化炭素とプロトンと電子が発生し、電子は外部回路を通して仕事をした後正極に達する。また、プロトンは高分子固体電解質中を通して正極に達する。正極では、酸素とプロトンと電子が反応して水が生成する。したがって、直接型メタノール燃料電池の全反応は、メタノールと酸素とから水と二酸化炭素が生成する反応である。これらの反応は電極中の触媒の助けを借りて進行する。この反応の理論電圧は1.18Vであるが、実際の電池においては、IRドロップなどのために、この値よりも低い電圧となる。

【0006】直接型メタノール燃料電池はその特性はかなり改善されたとはいえ、その他の燃料電池と比較して電池の出力と効率が低い、という欠点をもっている。その原因は、メタノールを酸化する触媒の活性が低いことと、メタノールが電解質中を拡散して陽極に達し、そこで正極の触媒上で酸化剤と直接反応するという短絡現象（この現象は「クロスオーバー」と呼ばれている）の2つであることが明らかになっている[M. P. Hogarth and H. A. Hards *Platinum Metals Rev.*, 40, (4) 150 (1996)]。

【0007】直接型メタノール燃料電池においては、正極・負極とも触媒が必要であるが、特に負極の触媒が問題である。すなわち、メタノールが白金触媒上で酸化される時、白金に吸着した一酸化炭素が生じ、これが白金を被毒して触媒活性を低下させる[R. Parsons and T. Vandernoot *J. Electroanal. Chem.*, 257, 9 (1988)]と考えられている。白金の表面から一酸化炭素をすみやかに除去するために、二次金属の添加が検討され、現在では白金-ルテニウム系が最も高活性触媒であることが知られている。

【0008】負極の触媒層のとりつけ方法としては、白金とルテニウムの金属微粉末の混合物をそのまま、あるいは表面積の大きいカーボン上に担持させ、結着剤および攪水剤としてはたらくポリテトラフルオロエチレンや固体高分子電解質を含むアルコール溶液と混合し、カーボンペーパーなどの多孔性電極上に吹き付け、ホットプレスなどによって固体高分子電解質と接合する方法[USP5, 599, 638]や、白金とルテニウムあるいはその酸化物の微粉末の混合物を固体高分子電解質を含むアルコール溶液と混合して、この触媒混合溶液をポリテトラフルオロエチレン板上に塗布し、乾燥後ポリテトラフルオロエチレン板から引き剥がして、カーボンペーパーなどの多孔性電極上に転写し、ホットプレスなどによって固体高分子電解質と接合する方法[X. Ren et. al. *J. Electrochem. Soc.*, 143, L12 (1996)]などが提案されてきた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら従来の負極触媒層のとりつけ方法は、触媒混合溶液の作製・吹き付けや塗布・乾燥・ホットプレスなど、工程がきわめて複雑であり、また、作製した触媒層が厚くなり、反応点は電解質-触媒層の界面あるいはその近傍であるために、全触媒量のうち反応に関与する触媒量は少ない、すなわち触媒利用率が低い、という欠点があった。そこで、作製方法がより簡単で、触媒の利用率の高い負極触媒層が求められていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池において、負極触媒層が二層からなり、第一層は固体高分子電解質膜の表面から内部にとりつけた白金層で、第二層は固体高分子電解質膜の表面から外部にとりつけた白金とルテニウムと固体高分子電解質を含む層であり、第一層と第二層は固体高分子電解質表面で接触していることを特徴とするものである。また、負極触媒層に含まれる白金およびルテニウムを無電解メッキでとりつけることを特徴とし、さらに、第二層に含まれる白金とルテニウムが交互に積層した構造とすることもできることを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明になる固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池は、プロトン導電性固体高分子電解質の両側に、触媒層をとりつけた多孔性電極を接合し、負極にメタノールと水の混合物を、正極には酸素あるいは空気を供給し、電気を取り出すものである。

【0012】多孔性電極の基体としては、正・負極とも、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結金属、発泡金属などの多孔性基体を水洗処理して使用することができ、水洗剤としてはポリテトラフルオロエチレン等を使用することができる。

【0013】貴金属触媒としては、正極用には白金、白金合金、金、金合金、パラジウム、パラジウム合金などの貴金属の微粉末あるいは貴金属を担持したカーボン粉末を使用することができ、負極用には白金とルテニウムの混合物が使用できる。

【0014】正極用の多孔性電極は、水洗処理をした電極の表面に、触媒分散溶液を塗布して作製する。触媒分散溶液は、白金ブラックなどの触媒の微粒子あるいは触媒を担持したカーボン粉末と、ポリテトラフルオロエチレン等の水洗剤と、アルコールなどに溶解した固体高分子電解質を、適当な溶媒中で均一に混合することによって作製する。

【0015】固体高分子電解質膜に金属層をとりつける方法としては、スパッタリングなどの物理的方法や無電解メッキ法などがあるが、無電解メッキ法が最も簡単である。

【0016】固体高分子電解質膜に金属層を無電解メッキでとりつける方法としては、次のような例がある。固体高分子電解質膜としてDu Pont社のナフィオン117膜を使用し、これに白金電極をとりつける場合、ナフィオン膜を $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ 水溶液中に浸漬し、ナフィオン膜のスルホン酸基のプロトン $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ で置換し、これを $NaBH_4$ で還元して、ナフィオン膜の表面近傍に白金粒子を析出させ、さらに水溶液中の H_2PtCl_6 をヒドラジンで還元して、白金粒子の上に、さらに白金粒子を成長させる方法がある[Y. Fujita et. al., J. Appl. Electrochem., 16, 935 (1986)]。

【0017】本発明になる直接型メタノール燃料電池においても、負極の触媒層は、この例と同様な方法でとりつける。まず第一層である白金層を固体高分子電解質膜に無電解メッキでとりつける。すなわち、ナフィオン膜のスルホン酸基のプロトン $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ で置換し、これを $NaBH_4$ で還元すると、 $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ はナフィオン膜の内部に存在し、還元剤である $NaBH_4$ はナフィオン膜の外部の水溶液側から供給されるため、 $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ はナフィオン膜の表面から内部の方向に向かって還元され、その結果、白金粒子はナフィオン膜の表面から内部方向に向かって析出し、第一層である白金層は固体高分子電解質膜の表面から内部方向にとりつけられる。

【0018】次に、負極触媒層の第二層をとる。まず、 $RuCl_3$ や $Na_4Ru(SO_3)_3$ などの水溶液を N_2H_4 や $NaBH_4$ で還元して、第一層の白金層の上にルテニウムを析出させると、ルテニウムは白金粒子を核として成長し、固体高分子電解質膜の表面から外部の方向に析出する。つぎに、水溶液中の H_2PtCl_6 を $NaBH_4$ で還元して、ルテニウムの上にさらに白金を析出させる。なお、ルテニウムの析出と白金の析出を交互に繰り返して、ルテニウムと白金が交互に積層した層とすることもできる。無電解メッキで得られた白金とルテニウムからなる層は多孔性であるので、この層の上に市販のナフィオン溶液(ナフィオン5重量パーセントを含むアルコール溶液)を均一に塗布し、乾燥すれば、白金とルテニウムと固体高分子電解質を含む第二層が得られる。このようにして得られた負極触媒層の第二層は、固体高分子電解質の表面から外部方向にとりつけられ、固体高分子電解質の表面で第一層と接触している。

【0019】得られた負極触媒層をとった固体高分子電解質膜と、カーボンペーパーなどの多孔性電極を、ホットプレスなどの方法で接合する。なお、正極は、水洗処理をしたカーボンペーパーなどの多孔性電極の表面に触媒層をとった後、固体高分子電解質膜と接合してもよいし、固体高分子電解質膜に無電解メッキであら

はじめ触媒層を取り付けた後、多孔性電極と接合してもよい。

【0020】

【実施例】本発明になる固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池の作製方法と構造およびその特性を、好適な実施例を用いて詳述する。

【0021】【実施例1】固体高分子電解質としてDu Pont社製のナフィオン117膜を使用した。まず、ナフィオン117膜を直径70mmに切り出し、その中央部の直径36mmの部分のみを露出させて、残りの周辺部分をシリコンゴムパッキングを介してポリプロピレン板で覆う。つぎに、内寸が幅70mm、奥行き20mm、高さ80mmの容器の中央部にナフィオン膜を挟んだポリプロピレン板を取り付け、容器の内部を奥行きが約9mmの2つの部屋に区切り、2つの部屋間の液体の移動はないようにして、片方をA室とし、他方をB室とする。

【0022】A室はメッキ室とし、この部屋にはPtを2mg/ml含む $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$ の水溶液38mlを入れ、B室には精製水を38ml入れ、全体を40℃に保ち、A室・B室とも空気をバブリングさせて30分保つ。この操作で、ナフィオン膜のスルホン酸基の H^+ を $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ で置換する。

【0023】つぎにA室・B室とも、精製水で洗った後、A室に0.5%NaBH₄を含む水溶液38mlを入れ、B室には38mlの精製水を入れ、全体を40℃に保ち、A室・B室とも空気でバブリングさせて1時間保つ。この操作で、ナフィオン膜中の $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ をNaBH₄で還元して、ナフィオン膜の表面から内部方向に厚み約10μmの白金を析出させ、負極触媒層の第一層を得る。

【0024】さらに、A室・B室とも精製水で洗った後、A室にNa₄Ru(SO₃)₃を0.2mol/l含む水溶液20mlと、0.5%NaBH₄水溶液5mlを入れ、標準緩衝溶液を用いてpHを1.1に調整し、B室には精製水38mlを入れ、全体を40℃に保ち、A室・B室とも空気でバブリングさせて5時間保つと、ナフィオン膜の表面に厚み約1μmのルテニウムがつく。さらに、A室・B室とも精製水で洗った後、A室にpH1.1の標準緩衝溶液30mlと5%のH₂PtCl₆水溶液3mlを入れ、さらに5%NaBH₄水溶液5mlを加え、B室には精製水38mlを入れ、全体を40℃に保ち、A室・B室とも空気でバブリングさせて5時間保つと、ルテニウム層の上に厚み約5μmの白金が析出し、固体電解質表面にルテニウムと白金とからなる多孔性層が形成される。この層の上に市販のナフィオン溶液(ナフィオン5重量パーセントを含むアルコール溶液)を均一に塗布すると、ナフィオン溶液はルテニウムと白金とからなる多孔性層に浸透し、これを乾燥

すれば、白金とルテニウムと固体高分子電解質を含む第二層が得られる。このようにして得られた負極触媒層の第二層は、固体高分子電解質の表面から外部方向にとりつけられ、固体高分子電解質の表面で第一層と接触している。

【0025】図1は、得られた負極触媒層の断面構造を示したもので、図1において、1はナフィオン膜、2は負極触媒層の第一層としての白金層で、ナフィオン膜の表面から内部方向にとりつけられている。3はルテニウムで、ナフィオン膜の表面上で白金層2に接触した状態でとりつけられており、4はナフィオンと白金を含む層で、ルテニウム3とナフィオンと白金を含む層4とはナフィオン膜の外部方向にとりつけられ、負極触媒層の第二層を形成する。また、5はナフィオン膜の触媒が存在しない部分である。

【0026】多孔性電極としての空隙率75%、厚み0.40mmのカーボンペーパーをディスパーションポリテトラフルオロエチレン溶液中に浸漬し、表面に0.5mg/cm²のポリテトラフルオロエチレンをとりつけて水洗処理をし、その上に市販のナフィオン溶液(ナフィオン5重量パーセントを含むアルコール溶液)を均一に塗布し、乾燥後、負極触媒層をとりつけたナフィオン膜とをホットプレスで接合した。

【0027】さらに、ナフィオン膜の他方の面に、負極に使用したのと同じディスパーションポリテトラフルオロエチレンで水洗処理をしたカーボンペーパーの表面に、白金担持カーボンとナフィオン溶液とディスパーションポリテトラフルオロエチレンからなる触媒溶液を塗布し、乾燥して、触媒層をとりつけた正極をホットプレスで接合し、直接型メタノール燃料電池用電極/電解質膜接合体を作製し、これを用いて本発明になる直接型メタノール燃料電池(電池Aとする)を組み立てた。

【0028】比較用の直接型メタノール燃料電池としては、負極触媒層として、白金10重量%とルテニウム10重量%を含む白金-ルテニウム担持カーボンと、ナフィオン溶液と、ディスパーションポリテトラフルオロエチレンの混合物を用い、これを水洗性カーボンペーパーの表面に塗布した後、ナフィオン膜に接合した従来の負極と、電池Aと同様の正極を取り付けた電池(電池B)を使用した。

【0029】次に、正極に60℃の水蒸気で加湿した空気を2l/minの速度で供給し、負極にメタノールを1mol/l含む60℃の水溶液を供給して、直接型メタノール燃料電池の特性を測定した。図2はi-V特性を示したもので、従来の負極を使用した比較電池Bにくらべ、本発明になる電池Aの特性は優れたものとなった。

【0030】【実施例2】実施例1と同じナフィオン117膜を使用し、実施例1と同じ手順で負極触媒層の第一層と第二層をとりつけた後、さらに、実施例1と同

じ $\text{Na}_4\text{Ru}(\text{SO}_3)_3$ 水溶液と NaBH_4 水溶液を用いてルテニウムをとりつける手順と、 H_2PtCl_6 水溶液と NaBH_4 水溶液を用いて白金をとりつける手順を、それぞれ二回繰り返し、固体電解質表面に白金とルテニウムが3層積層した多孔性層を形成した。この層の上に市販のナフィオン溶液（ナフィオン5重量パーセントを含むアルコール溶液）を均一に塗布すると、ナフィオン溶液はルテニウムと白金とからなる多孔性層に浸透し、これを乾燥すれば、白金とルテニウムが3層積層し、固体高分子電解質を含む第二層が得られる。

【0031】この負極触媒層を使用し、その他の条件は実施例1と同様の直接型メタノール燃料電池（電池Cとする）を作製し、その特性を実施例1と同様の条件で測定した結果、その $i-V$ 特性は電池Aの特性とほぼ同じであった。

【0032】

【発明の効果】本発明になる固体高分子電解質を備えた直接型メタノール燃料電池においては、負極触媒層が白金層を含む第一層と、白金とルテニウムと固体高分子電解質を含む第二層からなり、また、負極触媒層を無電解メッキで取り付けることを特徴とするもので、従来の、白金とルテニウムを含む触媒担持カーボンと、ナフィオン溶液と、ディスパージョンポリテトラフルオロエチレンの混合物を用いた負極触媒層と比べ、製造工程がきわめて簡単となる。

【0033】また、本発明になる触媒層には、触媒層の厚みをきわめて薄くすることができ、反応に関与しないむだな触媒を減少させることができる。

【0034】さらに本発明になる負極触媒層の第二層は、白金とルテニウムと固体高分子電解質を含み、白金とルテニウムと固体高分子電解質が互いに接触するようになりつけられているため、負極活性物質であるメタノールが触媒である白金に吸着して電気化学反応を行う場合、電子導電体としての白金とプロトン導電体としての固体高分子電解質膜が共存しているので、電子の授受とプロトンの移動が容易に行われる。また、メタノールの反応の途中で生成した白金に吸着した一酸化炭素は、白

金の表面に存在するルテニウムによってすみやかに白金表面から取り去られ、白金の触媒能力は常に一定に保たれる。しかも、白金とルテニウムと固体高分子電解質を含む第二層は三次元方向に広がっており、反応点の数はきわめて多くなり、電気化学反応が容易に進むものである。なお、より多量の触媒が必要な場合には、ルテニウムと白金の無電解メッキを交互に行い、固体高分子電解質膜の表面から外部方向に、ルテニウムと白金が交互に積層した構造とし、この層に固体高分子電解質を存在させることにより、反応点の数をさらに増やすことが可能である。

【0035】また、本発明になる触媒層のとりつけ方法では、触媒層の白金量やルテニウムの量、および白金とルテニウムの混合比率を、無電解メッキの際の試薬の濃度、反応時間、温度などの条件によって、簡単に、任意の値に変えることができる。

【0036】なお、固体高分子電解質膜としては実施例で述べたDu Pont社のナフィオン以外にも、その他のパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂やスチレン-ジビニルベンゼン共重合体系樹脂などの各種イオン交換樹脂膜を使用することができる。また、無電解メッキの際の、白金やルテニウムを含む塩としては、実施例で述べた $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ 、 H_2PtCl_6 や $\text{Na}_4\text{Ru}(\text{SO}_3)_3$ 以外のあらゆる白金やルテニウムを含む塩の使用が可能であり、還元剤としても、実施例で述べた NaBH_4 以外にも、 N_2H_4 などのその他の還元剤の使用も可能である。

【図面の簡単な説明】

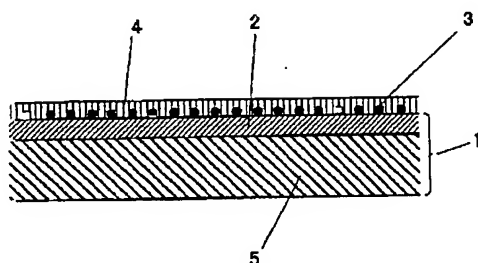
【図1】本発明になる直接型メタノール燃料電池の負極触媒層と固体高分子電解質層の断面構造を示した図

【図2】本発明になる直接型メタノール燃料電池Aと比較電池Bの特性を比較した図

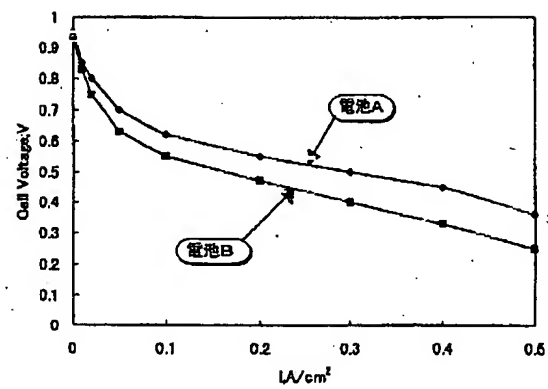
【符号の説明】

- 1 ナフィオン膜
- 2 負極触媒層の第一層
- 3 ルテニウム
- 4 ナフィオンと白金を含む層

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)